

明細書

発明の名称

誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

- 5 本発明は、誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサに関し、誘電体セラミック層を $1\mu\text{m}$ 程度に薄層化することができる誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

- 10 従来のこの種の誘電体セラミック組成物としては、例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3及び特許文献4において提案されたものが知られている。

- 15 特許文献1、特許文献2及び特許文献3では非還元性誘電体磁器組成物がそれぞれ提案されている。これらの非還元性誘電体磁器組成物は、基本的には、主成分として $92.0\sim 99.4$ モル%の BaTiO_3 、 $0.3\sim 4$ モル%の Re_2O_3 （ Re は Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er の中から選択される少なくとも一種の希土類元素）及び $0.3\sim 4$ モル%の Co_2O_3 を含有し、副成分として $0.2\sim 4$ モル%の BaO 、 $0.2\sim 3$ モル%の MnO 及び $0.5\sim 5$ モル%の MgO を含有している。

- 20 上記各非還元性誘電体磁器組成物は、それぞれ低酸素分圧下であっても、組織が半導体化せず焼成することができ、且つ比誘電率が 3000 以上、絶縁抵抗が $\log IR$ で 11.0 以上であり、更に比誘電率の温度特性が 25°C の容量値を基準として $-55^\circ\text{C}\sim +125^\circ\text{C}$ の広い範囲にわたって $\pm 15\%$ の範囲内にあることを満足する。

- 25 また、特許文献4では誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサが提案されている。この誘電体セラミック組成物は、主成分としてチタン酸バリウムを含有し、副成分として Re （ Re は、 Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 及び Yb の中から選択される少なくとも一種の希土類元素）、 Ca 、 Mg 及び Si の各元素を含有している。この誘電体セラミック組成物の組成式は、 $100\text{Ba}_m\text{TiO}_3 + a\text{ReO}_{3/2} + b\text{Ca}$

$O + cMgO + dSiO_2$ (但し、係数100、 a 、 b 、 c 、 d はモル比を表す) で表される。そして、係数100、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.5 \leq a \leq 6.0$ 、 $0.10 \leq b \leq 5.00$ 、 $0.010 \leq c \leq 1.000$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.00$ の関係を満足する。

- 5 上記誘電体セラミック組成物は、比誘電率が3000以上、JIS規格におけるB特性及びEIA規格におけるX7R特性を満足し、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長いため、薄層化しても信頼性に優れている。

特許文献1：

特開平5-9066号公報 (特許請求の範囲及び段落 [0009])

- 10 特許文献2：

特開平5-9067号公報 (特許請求の範囲及び段落 [0009])

特許文献3：

特開平5-9068号公報 (特許請求の範囲及び段落 [0009])

特許文献4：

- 15 特願2001-39765号公報 (特許請求の範囲及び段落 [0066]、
[0067])

しかしながら、近年のエレクトロニクス的发展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサも小型化、大容量化の傾向が顕著になってきている。ところが、従来の誘電体セラミック組成物は、低い電
20 界強度下で使用されることを前提として設計されてきたため、薄層、即ち高い電界強度下で使用すると、絶縁抵抗値、絶縁耐力及び信頼性が極端に低下するという課題があった。このため、従来の誘電体セラミック組成物の場合には、セラミック誘電体層を薄層化する際に、その薄層化の程度に応じて定格電圧を下げる必要があった。

- 25 また、特許文献1～特許文献4において提案された誘電体セラミック組成物の場合には、この誘電体セラミック組成物を用いて誘電体セラミック層を構成することにより信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを提供することができ、誘電体セラミック層が1 μm 程度まで薄層化した場合には積層セラミックコンデンサとしての信頼性を確保することが難しいという課題

があった。

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、誘電体セラミック層の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 程度に薄層化しても、比誘電率が 3000 以上と高く、誘電損失が 5% 以下と小さく、誘電率温度特性が B 特性 (20°C を基準とした $-25^\circ\text{C} \sim +85^\circ\text{C}$ の範囲内の静電容量の変化率が $\pm 10\%$ 以内) を満足し、抵抗率が $10^{11}\ \Omega\text{m}$ 以上と高く、しかも加速信頼性試験 (150°C 、DC 電界強度 $10\text{V}/\mu\text{m}$) に対する平均故障寿命が 100 時間以上と信頼性の高い誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

発明の開示

本発明の請求項 1 に記載の誘電体セラミック組成物は、組成式が $100(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3 + a\text{MnO} + b\text{CuO} + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ (但し、係数 100、 a 、 b 、 c 、 d はモル比を表し、 Re は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb から選択される少なくとも一種の元素) で表される誘電体セラミック組成物であって、上記組成式の m 、 x 、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満足することを特徴とするものである。

また、本発明の請求項 2 に記載の積層セラミックコンデンサは、積層された複数の誘電体セラミック層と、これらの誘電体セラミック層間に配置された内部電極と、これらの内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備え、上記誘電体セラミック層は、請求項 1 に記載の誘電体セラミック組成物によって形成されてなることを特徴とするものである。

本発明の請求項 3 に記載の積層セラミックコンデンサは、請求項 2 に記載の発明において、上記内部電極は、ニッケル、ニッケル合金、銅、及び銅合金から選択される少なくとも一種の導電性材料によって形成されてなることを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の積層セラミックコンデンサの一実施形態を示す断面図であ

る。

発明を実施するための最良の形態

以下、図1を参照しながら本発明について説明する。本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、例えば図1に示すように、複数層（本実施形態では5層）の誘電体セラミック層2及びこれらの誘電体セラミック層2間にそれぞれ配置された複数の第1、第2内部電極3A、3Bを有する積層体と、これらの内部電極3A、3Bに電氣的に接続され且つ積層体の両端に形成された第1、第2外部電極4A、4Bとを備えている。

第1内部電極3Aは、図1に示すように、誘電体セラミック層2の一端（同図の左端）から他端（右端）の近傍まで延び、第2内部電極3Bは誘電体セラミック層2の右端から左端の近傍まで延びている。第1、第2内部電極3A、3Bは導電性材料によって形成されている。この導電性材料としては、例えば、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金の中から選択されるいずれか一種の卑金属を好ましく用いることができる。また、内部電極の構造欠陥を防止するために、導電性材料に加えてセラミック粉末を少量添加しても良い。

また、第1外部電極4Aは、図1に示すように、積層体内の第1内部電極3Aに電氣的に接続され、第2外部電極4Bは積層体内の第2内部電極3Bに電氣的に接続されている。第1、第2外部電極4A、4Bは、従来公知のAg、Pd、これらの両者の合金、銅等の種々の導電性材料によって形成することができる。また、第1、第2外部電極4A、4Bの形成手段は、従来公知の各手段を適宜採用することができる。

而して、誘電体セラミック層2は本実施形態の誘電体セラミック組成物によって形成されている。この誘電体セラミック組成物は、 $100(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3 + aMnO + bCuO + cSiO_2 + dRe_2O_3$ の組成式で表される複合酸化物として構成されている。この誘電体セラミック組成物の各組成の係数100、a、b、c、dはそれぞれモル比を表し、ReはY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選択される少なくとも一種の希土類元素を表している。また、組成式における、m、x、a、b、c及びdは、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq$

$x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満足するものである。

($Ba_{1-x}Ca_x$)_mTiO₃は、チタン酸バリウムのBaイオンの一部がCaによって置換されたものである。Baイオンに対するCaイオンの置換量xが0.04（置換率4%）未満では高温負荷試験での平均故障時間が100時間より短くなり、また、この置換量xが0.20（置換率20%）を超えると比誘電率が3000より低く、また誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなるため好ましくない。また、 $Ba_{1-x}Ca_x$ とTiの比（ $m = Ba_{1-x}Ca_x / Ti$ ）が0.990未満では抵抗率が $10^{11} \Omega m$ より低くなり、また、mが1.030を超えると比誘電率が3000より低く、また誘電率温度変化率が±10%を超えて悪い上に平均故障時間が短くなるため好ましくない。

また、100の($Ba_{1-x}Ca_x$)_mTiO₃に対するMnO量aが0.01未満では抵抗率が $10^{11} \Omega m$ より低く、また、aが5を超えると誘電率温度変化率が±10%を超えて悪く、抵抗率が $10^{11} \Omega m$ より低くなるため好ましくない。

CuO量bが0.05未満では平均故障時間が100時間より短くなり、また、bが5を超えると誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなるため好ましくない。

SiO₂量cが0.2未満では比誘電率が3000より低く、誘電損失tanδが5%より大きく、誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなり、しかも平均故障時間が100時間より短くなり、また、cが8を超えると誘電率温度変化率が10%以上と悪く、平均故障時間が100時間より短くなるため好ましくない。

更に、Re₂O₃量dが0.05未満では平均故障時間が100時間より短くなり、また、dが2.5を超えると誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなるため好ましくない。また、複数種類の希土類元素Reを含む場合には、複数種類の希土類元素Reの合計のモル比がdになる。

上記誘電体セラミック組成物の原料粉末の製造方法としては、上記(Ba_{1-x}

$_{-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物を実現することができる方法であれば、特に制限されず、いかなる製造方法であっても良い。

例えば、 $BaCO_3$ と TiO_2 と $CaCO_3$ とを混合する工程と、この混合物を熱処理することにより $BaCO_3$ と TiO_2 と $CaCO_3$ とを反応させる工程によって、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物を製造することができる。

また、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物と、添加成分であるMn、Cu、Si、Re（但し、ReはY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される少なくとも一種の元素）の各酸化物を混合する工程により、誘電体セラミック組成物の原料粉末を製造することができる。

また、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物の製造には、水熱合成法、加水分解法、あるいはゾルゲル法等の湿式合成法を用いることができる。

また、添加成分であるMn、Cu、Si、Re（但し、ReはY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される少なくとも一種の元素）の各出発原料は、本発明に係る誘電体セラミックを構成することができるものであれば、酸化物粉末に制限されるものではなく、アルコキシドや有機金属等の溶液や、炭酸塩を用いても良く、これらによって得られる特性は何等損なわれるものではない。

このような原料粉末を焼成することによって、上記誘電体セラミック組成物を得ることができる。

そして、上記誘電体セラミック組成物を用いることによって、誘電体セラミック層の厚みが $1\mu m$ 程度に薄層化しても、比誘電率が3000以上と高く、誘電損失が5%以下と小さく、誘電率温度特性がB特性（ $\pm 10\%$ 以内）を満足し、抵抗率が $10^{11}\Omega m$ 以上と高く、しかも加速信頼性試験、即ち高温負荷試験に対する平均故障寿命が100時間以上と信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得ることができる。従って、誘電体セラミック層を $1\mu m$ 程度まで薄層化しても定格電圧を下げる必要がなく、今後の更なる小型化、

大容量化に対応することができる積層セラミックコンデンサを得ることができる。

また、本実施形態の積層セラミックコンデンサの場合には、還元性雰囲気

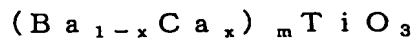
5 卑金属を用いて内部電極を形成することができる。

次に、具体的な実施例に基づいて本発明を説明する。

実施例 1

本実施例では、まず誘電体セラミック組成物の原料粉末を調製した後、この原料粉末を用いて積層セラミックコンデンサを作製した。それにはまず、
10 出発原料として、高純度の TiO_2 、 BaCO_3 及び CaCO_3 を準備し、これら出発原料を、 Ti 、 Ba 、 Ca が下記表 1 の試料 A～N に示す含有量となるように秤量した後、これらを混合し、粉砕することによって粉末を得た。
この粉末を乾燥した後、 1000°C 以上の温度で加熱し、平均粒径 $0.20\ \mu\text{m}$ で下記表 1 に試料 A～N で示す組成の $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 粉末を原料
15 粉末として合成した。また、他の原料粉末として CuO 粉末、 MnCO_3 粉末、 SiO_2 粉末及び Re_2O_3 粉末（但し、 Re は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb の中から選択される少なくとも一種の元素）を準備した。尚、下記表 1 において、*印を付した粉末種 A～D は、 x 、 m が本発明の範囲から外れている粉末種である。

表 1



粉 末 種	x	m
*A	0.038	1.003
*B	0.22	1.005
*C	0.08	0.988
*D	0.10	1.032
E	0.08	1.001
F	0.042	1.001
G	0.05	1.011
H	0.08	1.004
I	0.14	1.007
J	0.17	1.02
K	0.19	1.005
L	0.08	0.992
M	0.08	1.015
N	0.08	1.027

- 次いで、上記各粉末原料を、下記表 2 及び下記表 3 に示す組成になるように秤量して配合し、試料 No. 1 ~ No. 69 となる配合物を得た。更に、これらの配合物を、1000 ~ 1050℃の範囲で2時間熱処理を行って仮焼物を得た。これらの仮焼物にポリビニルブチラール系バインダ及びエタノール等の有機溶剤をそれぞれ加え、ボールミルにより湿式混合してセラミックスラリーを調製した。これらのセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、それぞれの厚みが1.4 μmの矩形のセラミックグリーンシートを得た。次いで、これらのセラミックグリーンシート上に、ニッケル (Ni) を主体とする導電性ペーストを印刷し、内部電極を形成するための導電性ペースト膜を形成した。この導電性ペースト膜は一端がセラミックグリーンシート的一端まで引き出され、その他端がセラミックグリーンシートその他端には引き出されていない。尚、下記表 2 において、*印を付した試料 No. 1 ~ No. 12 は、x、m、a、b、c、d のいずれかが本発明の限定範囲から外れている試料である。

表 2



試料 番号	希土類 元素種	使用 粉末	x	m	a	b	c	d
*No. 1	Y	A	0.038	1.003	0.200	0.400	2.00	0.5
*No. 2	Y	B	0.22	1.005	0.200	0.400	2.00	0.5
*No. 3	Y	C	0.08	0.988	0.200	0.400	2.00	0.5
*No. 4	Y	D	0.10	1.032	0.200	0.400	2.00	0.5
*No. 5	Y	E	0.08	1.001	0.005	0.400	2.00	0.5
*No. 6	Y	E	0.08	1.001	5.200	0.400	2.00	0.5
*No. 7	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.04	2.00	0.5
*No. 8	Y	E	0.08	1.001	0.200	5.300	2.00	0.5
*No. 9	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	0.10	0.5
*No. 10	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	8.20	0.5
*No. 11	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.04
*No. 12	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	2.6
No. 13	Y	F	0.042	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 14	Y	G	0.05	1.011	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 15	Y	H	0.08	1.004	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 16	Y	I	0.14	1.007	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 17	Y	J	0.17	1.02	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 18	Y	K	0.19	1.005	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 19	Y	L	0.08	0.992	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 20	Y	M	0.08	1.015	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 21	Y	N	0.08	1.027	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 22	Y	E	0.08	1.001	0.012	0.400	2.00	0.5
No. 23	Y	E	0.08	1.001	0.100	0.400	2.00	0.5
No. 24	Y	E	0.08	1.001	0.400	0.400	2.00	0.5
No. 25	Y	E	0.08	1.001	0.700	0.400	2.00	0.5
No. 26	Y	E	0.08	1.001	1.000	0.400	2.00	0.5
No. 27	Y	E	0.08	1.001	2.000	0.400	2.00	0.5
No. 28	Y	E	0.08	1.001	3.500	0.400	2.00	0.5
No. 29	Y	E	0.08	1.001	4.800	0.400	2.00	0.5
No. 30	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.055	2.00	0.5
No. 31	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.100	2.00	0.5
No. 32	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.700	2.00	0.5
No. 33	Y	E	0.08	1.001	0.200	1.000	2.00	0.5
No. 34	Y	E	0.08	1.001	0.200	2.500	2.00	0.5
No. 35	Y	E	0.08	1.001	0.200	4.700	2.00	0.5

表 3

$$100 (Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3 + aMnO + bCuO + cSiO_2 + dRe_2O_3$$

試料 番号	希 土 類 元 素 種	使 用 粉 末	x	m	a	b	c	d
No. 36	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	0.25	0.5
No. 37	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	0.50	0.5
No. 38	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	1.00	0.5
No. 39	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	4.00	0.5
No. 40	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	6.00	0.5
No. 41	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	7.80	0.5
No. 42	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.055
No. 43	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.2
No. 44	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.7
No. 45	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1
No. 46	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	2
No. 47	Y	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	2.45
No. 48	Sm	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 49	Sm	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 50	Eu	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 51	Eu	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 52	Gd	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 53	Gd	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 54	Tb	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 55	Tb	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 56	Dy	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 57	Dy	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 58	Ho	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 59	Ho	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 60	Er	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 61	Er	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 62	Tm	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 63	Tm	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 64	Yb	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	0.5
No. 65	Yb	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	1.5
No. 66	Y, Gd	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	各 0.25
No. 67	Y, Gd	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	各 1
No. 68	Dy, Yb	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	各 0.5
No. 69	Dy, Yb	E	0.08	1.001	0.200	0.400	2.00	各 0.5

然る後、同一種の複数枚のセラミックグリーンシートを、上述の導電性ペ
 ースト膜の引き出されている側が互い違いになるように積層し、これを導電
 5 性ペースト膜の形成されていないセラミックグリーンシートで挟持、圧着し
 て積層体を得た。この積層体を N_2 雰囲気中で $350^\circ C$ の温度に加熱し、バイン
 ダを分解させた後、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12} MPa$ の H_2 ガス、 N_2 ガス及

びH₂Oガスからなる還元雰囲気中において下記表4及び下記表5に示す温度で2時間焼成した。

表4

試料番号	焼成温度(℃)	比誘電率(ϵ_r)	誘電損失tan δ (%)	誘電率温度変化率(%)	抵抗率Log ρ ($\rho: \Omega m$)	平均故障時間(時間)
*No. 1	1150	3420	4.1	-7.1	11.5	20
*No. 2	1150	2700	4.2	-11.1	11.5	40
*No. 3	1150	3200	3.5	-7.5	9.3	測定不可
*No. 4	1150	2400	12.5	-12.8	9.5	測定不可
*No. 5	1150	3100	4.3	-9.4	9.4	測定不可
*No. 6	1100	3280	5.8	-12.1	10.5	20
*No. 7	1250	3310	4.4	-7.2	11.5	10
*No. 8	1150	3380	4.1	-12.3	11.4	150
*No. 9	1150	2400	7.8	-12.5	9.5	15
*No. 10	1150	3250	4.1	-11.8	11.5	40
*No. 11	1150	3250	4.2	-6.5	11.3	5
*No. 12	1150	3600	4.8	-11.2	11.2	120
No. 13	1150	3450	4.4	-7.5	11.4	110
No. 14	1150	3500	4.7	-7.2	11.3	140
No. 15	1150	3620	4.8	-6.9	11.4	170
No. 16	1150	3400	4.1	-6.1	11.2	230
No. 17	1150	3210	3.7	-8.5	11.3	150
No. 18	1150	3150	3.4	-9.1	11.5	115
No. 19	1150	3210	3.8	-7.8	11.1	110
No. 20	1150	3150	3.7	-8.5	11.3	130
No. 21	1150	3200	3.4	-8.9	11.5	140
No. 22	1150	3230	4.2	-5.4	11.1	115
No. 23	1150	3300	4.1	-6.1	11.3	120
No. 24	1150	3310	3.7	-5.8	11.5	140
No. 25	1150	3250	3.6	-5.7	11.3	160
No. 26	1125	3380	3.6	-6.5	11.1	175
No. 27	1125	3250	3.3	-7.8	11.4	200
No. 28	1100	3280	3.1	-8.8	11.5	170
No. 29	1100	3300	3.2	-9.4	11.4	120
No. 30	1150	3100	3.8	-8.1	11.3	105
No. 31	1150	3280	3.2	-7.5	11.1	130
No. 32	1150	3300	4.1	-7.2	11.2	170
No. 33	1150	3350	3.8	-7.5	11.5	150

表 5

試料 番号	焼成 温度 (°C)	比誘電 率 (ϵ_r)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	誘電率温 度変化率 (%)	抵抗率 $\text{Log } \rho$ ($\rho : \Omega \text{ m}$)	平均故障 時間 (時間)
No. 34	1150	3310	3.5	-9.0	11.4	160
No. 35	1150	3120	3.2	-9.6	11.3	150
No. 36	1175	3050	4.5	-9.1	11.1	110
No. 37	1175	3200	4.1	-8.5	11.3	130
No. 38	1150	3300	3.5	-8.1	11.2	150
No. 39	1150	3350	3.1	-7.5	11.4	150
No. 40	1100	3500	3.8	-8.1	11.1	130
No. 41	1100	3320	3.7	-8.5	11.1	115
No. 42	1150	3380	4.1	-7.1	11.5	110
No. 43	1150	3350	4.0	-7.5	11.4	115
No. 44	1150	3370	3.5	-7.8	11.4	120
No. 45	1150	3250	3.1	-8.5	11.3	150
No. 46	1150	3100	3.8	-8.8	11.1	210
No. 47	1150	3050	4.5	-9.5	11.1	230
No. 48	1150	3310	4.3	-8.3	11.4	110
No. 49	1150	3070	3.5	-9.1	11.2	170
No. 50	1150	3290	4.2	-8.5	11.5	115
No. 51	1150	3090	3.2	-9.2	11.3	185
No. 52	1150	3300	4.1	-7.7	11.4	120
No. 53	1150	3100	3.3	-9.6	11.1	190
No. 54	1150	3450	4.2	-8.0	11.3	120
No. 55	1175	3210	3.3	-9.4	11.2	195
No. 56	1150	3300	4.3	-8.1	11.4	110
No. 57	1150	3100	3.2	-9.1	11.1	220
No. 58	1150	3330	4.1	-7.8	11.5	115
No. 59	1150	3060	3.5	-9.2	11.1	240
No. 60	1150	3320	4.3	-7.7	11.3	115
No. 61	1150	3050	3.1	-9.6	11.1	190
No. 62	1150	3310	4.4	-7.8	11.4	110
No. 63	1150	3050	3.1	-9.2	11.1	180
No. 64	1150	3380	4.5	-7.5	11.5	120
No. 65	1150	3120	3.0	-9.4	11.1	185
No. 66	1150	3450	4.2	-7.9	11.4	110
No. 67	1150	3110	3.1	-9.1	11.1	200
No. 68	1150	3450	4.3	-7.7	11.5	115
No. 69	1150	3100	3.2	-9.5	11.1	195

焼成後の積層体の両端面に B_2O_3 - SiO_2 - BaO 系のガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、 N_2 雰囲気中において 600°C の温度で銀ペーストを焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成し、本発

明の誘電体セラミック組成物からなる積層セラミックコンデンサを得た。

このようにして得られた積層セラミックコンデンサ（試料No. 1～No. 69）の外形寸法は、幅が5.0 mm、長さが5.7 mm、厚さが2.4 mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みが1.0 μ mであった。また、有効誘電体セラミック層は5層であり、一層当たりの対向電極の面積は $16.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ であった。

そして、これらの試料No. 1～No. 69それぞれについて以下の積層セラミックコンデンサの性能を示す電気的特性を測定した。

静電容量C及び誘電損失 $\tan \delta$ は、自動ブリッジ式測定器を用いてJIS規格5102に従って測定した後、得られた静電容量Cから比誘電率 ϵ_r を算出し、その結果を上記表4及び上記表5に示した。

また、絶縁抵抗IRを測定するために、絶縁抵抗計を用い、4 Vの直流電圧を1分間印加し、+25℃で絶縁抵抗IRを測定した後、抵抗率 ρ を算出し、その結果を $\log \rho$ として上記表4及び上記表5に示した。

温度変化に対する静電容量Cの変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃～+85℃の範囲での変化率 $\Delta C / C_{20^\circ\text{C}}$ を求め、その結果を誘電率温度変化率として上記表4及び上記表5に示した。

高温負荷試験として、温度150℃において10 Vの直流電圧を印加し、その絶縁抵抗IRの経時変化を測定した。尚、高温負荷試験は、各試料の絶縁抵抗IRが $10^5 \Omega$ 以下になった時を故障と評価した。そして、故障に至るまでの所要時間を測定した後、平均故障時間を求め、その結果を上記表4及び上記表5に示した。

上記表4及び上記表5に示す測定結果から明らかなように、誘電体セラミック組成物の各組成が本発明の範囲内にある誘電体セラミック組成物からなる積層セラミックコンデンサ（試料No. 13～No. 69）のいずれの場合にも、誘電体セラミック層の厚みが1 μ m程度に薄層化しているにも拘わらず、高温負荷試験に対する平均故障寿命が100時間以上と長く信頼性が高く、しかも、比誘電率 ϵ_r が3000以上と高い上に誘電損失 $\tan \delta$ が5%以下と小さく、誘電率温度変化率がB特性（ $\pm 10\%$ 以内）を満足し、抵抗

率 ρ が $10^{11} \Omega \text{m}$ ($\log \rho$ で 11) 以上と高く、信頼性の高い積層セラミックコンデンサであることが判った。

また、試料 No. 66 ~ No. 69 の場合のように、二種の希土類元素の酸化物を合わせた量 d が 100 の $(\text{Ba}, \text{Ca}) \text{TiO}_3$ に対して $0.05 \leq d \leq 2.5$ の範囲にあれば、誘電体セラミック層の厚みが $1 \mu \text{m}$ 程度に薄層化しても、試料 No. 13 ~ No. 65 と同様に優れた電気的特性を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

これに対して、上記表 4 中の試料 No. 1 ~ No. 12 の測定結果からも明らかのように、いずれか一種の酸化物の組成が本発明の限定範囲を満足していなければ、他の組成比が全て本発明の限定範囲を満たしていても、以下で説明するように積層セラミックコンデンサとしての性能が劣っていることが判った。

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m \text{TiO}_3$ の Ba イオンの一部を Ca イオンで置換し、Ca イオンの置換量 x が 0.04 未満の粉末種 A を用いた試料 No. 1 の場合には、高温負荷試験での平均故障時間が 20 時間と極めて短かった。また、この置換量 x が 0.20 を超える粉末種 B を用いた試料 No. 2 の場合には、比誘電率 ϵ_r が 2700 で 3000 より悪く、また誘電率温度変化率が -11.1% と悪く、平均故障時間も 40 時間と短かった。

また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x / \text{Ti}$ の比 m が 0.990 未満の粉末種 C を用いた試料 No. 3 の場合には、抵抗率の対数値 9.3 で抵抗率が $10^{11} \Omega \text{m}$ より低く、また平均故障時間は測定できないほど悪かった。また、この比 m が 1.03 を超える粉末種 D を用いた試料 No. 4 の場合には、比誘電率 ϵ_r が 2400 で 3000 より低く、誘電損失 $\tan \delta$ が 12.5% と 5% よりも悪く、誘電率温度変化率が -12.8% で $\pm 10\%$ より悪く、しかも平均故障時間が測定できないほど悪かった。

MnO 量 a が 100 の $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m \text{TiO}_3$ に対してモル比で 0.01 未満の試料 No. 5 の場合には、抵抗率が $10^{11} \Omega \text{m}$ より低く、また平均故障時間は測定できないほど悪かった。また、この量 a がモル比で 5 を超える試料 No. 6 の場合には、誘電率温度変化率が -12.1% で $\pm 10\%$ より

り悪く、抵抗率が $10^{11} \Omega \text{m}$ より低く、しかも平均故障時間が 20 時間と極めて短かった。

CuO 量 b がモル比で 0.05 未満の試料 No. 7 の場合には、平均故障時間が 10 時間と極めて短かった。また、この量 b がモル比で 5 を超える試料
5 No. 8 の場合には、誘電率温度変化率が -12.3% で $\pm 10\%$ より悪かった。

SiO₂ 量 c がモル比で 0.2 未満の試料 No. 9 の場合には、比誘電率が 2400 と低く、誘電損失 $\tan \delta$ が 7.8% より大きく、誘電率温度変化率が -12.5% と悪く、平均故障時間が 15 時間と極めて短かった。また、
10 この量 c がモル比で 8 を超える試料 No. 10 の場合には、誘電率温度変化率が -11.8% と悪く、平均故障時間が 40 時間と短かった。

Re₂O₃ 量 d モル比で 0.05 未満の試料 No. 11 の場合には、平均故障時間が 5 時間と極めて短かった。また、この量 d がモル比で 2.5 を超える試料 No. 12 の場合には、誘電率温度変化率が -11.2% と悪かった。
15 尚、本発明は上記実施例に何等制限されるものではなく、本発明の精神に反しない限り、本発明に包含される。例えば、希土類元素は複数の中から少なくとも一種選択して用いるが、複数種の希土類元素を用いる場合にはこれらの複数種の酸化物の合計量 d が $0.05 \leq d \leq 2.5$ となるような条件を満たせば良い。

20 本発明の請求項 1 ～ 請求項 3 に記載の発明によれば、誘電体セラミック層の厚みが $1 \mu \text{m}$ 程度に薄層化しても、比誘電率が 3000 以上と高く、誘電損失が 5% 以下と小さく、誘電率温度特性が B 特性を満足し、抵抗率が $10^{11} \Omega \text{m}$ 以上と高く、しかも加速信頼性試験 (150°C 、DC 電界強度 $10 \text{V}/\mu \text{m}$) に対する平均故障寿命が 100 時間以上と信頼性の高い誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサを提供することができる。
25

産業上の利用の可能性

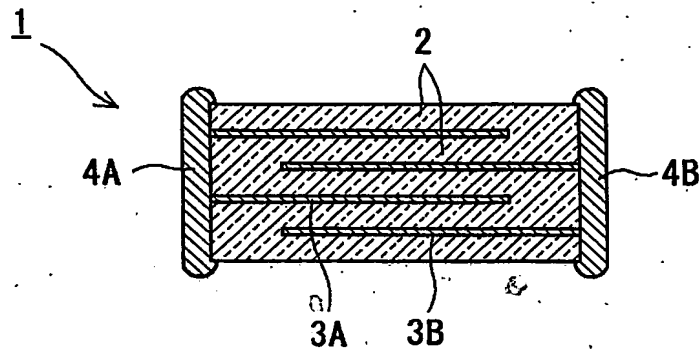
本発明は、誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサを製造する場合に好適に利用することができる。

請求の範囲

1. 組成式が $100 (\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m \text{TiO}_3 + a\text{MnO} + b\text{CuO} + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ (但し、係数100、 a 、 b 、 c 、 d はモル比を表し、 Re はY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選択される少なくとも一種の元素) で表される誘電体セラミック組成物であって、上記組成式の m 、 x 、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満足することを特徴とする誘電体セラミック組成物。
2. 積層された複数の誘電体セラミック層と、これらの誘電体セラミック層間に配置された内部電極と、これらの内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備え、上記誘電体セラミック層は、請求項1に記載の誘電体セラミック組成物によって形成されてなることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。
3. 上記内部電極は、ニッケル、ニッケル合金、銅、及び銅合金から選択される少なくとも一種の導電性材料によって形成されてなることを特徴とする請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。

図 面

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/46, H01B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/46-35/50, H01B3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-143955 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claims; Par. Nos. [0015], [0022] to [0026], [0053]; table 5 & US 6310761 B1	1-3
A	JP 5-194027 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 8-124785 A (TDK Corp.), 17 May, 1996 (17.05.96), Claims & EP 0739019 A1	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2004 (27.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/46, H01B3/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/46-35/50, H01B3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-143955 A, (株式会社村田製作所)2001.05.25, 特許請求の範囲, 第【0015】, 【0022】 - 【0026】, 【0053】段落, 【表5】 &US 6310761 B1	1-3
A	JP 5-194027 A, (旭化成工業株式会社)1993.08.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 8-124785 A, (ティーディーケイ株式会社)1996.05.17, 特許請求の範囲 &EP 0739019 A1	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4 T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463